Über die maßanalytische Untersuchung von Sol- und Gelkautschuk mit Jodmonochlorid und Benzopersäure.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
Erlangen

vorgelegt von

Franz Josef Mann
aus Neisse O/S.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Februar 1929.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1929.

29:285

Referent: Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer.
Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. Reiger.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41533901_0037

Inhaltsübersicht.

Seite

Einleitung 7
Theoretischer Teil 9
A. Untersuchung von Sol- und Gelkautschuk aus alkaligereinigtem Latex
I. Die Jodzahl (nach Wijs) 13
1. Die Jodzahl ohne Säureabzug 13
2. Änderung der äußeren Bedingungen 14
a) Einwirkungsdauer 15
b) Temperatur 16
c) Konzentration 16
d) Gegenwart von stickstoffhaltigen Beimengungen 18
3. Die Jodzahl nach Säureabzug
a) Die quantitative Bestimmung des Halogenwasserstoffes 19
1. Trennung durch Waschen mit Wasser . 19
2. Titration mit Natriumbikarbonat . . . 19
3. Titration mit Natronlauge 20
b) Versuche zur Erklärung des auftretenden Halogenwasserstoffes 20
1. Substitution 20
2. Cyklisierung 22
3. Hydrolyse 23
4. Modellversuche 24
a) Carotin 24
b) Citral 25
c) Limonen 26
II. Die Sauerstoffzahl 26
B. Untersuchung anderer Kautschuksorten 28
I. Revertex-S-Sol- und Gelkautschuk 28
II. Smoked-sheet-Sol- und Gelkautschuk 29
III. Crêpe-Sol- und Gelkautschuk 30
C. Auswertung der Versuchsergebnisse 30
Tabelle I Jodzahlen 33
Tabelle II Sauerstoffzahlen 34
Tabelle III Zusammenstellung der Mittelwerte aus Tabelle I und II 35

Seite

Praktischer Teil 36
Reinigung des Chloroforms 36
Herstellung der Jodmonochloridlösung 36
Bestimmung des Titers 37
Herstellung der Kautschuklösungen 38
Ausführung der Bestimmung der Jodzahl 38
Bestimmung des auftretenden Halogenwasserstoffes . 39
Änderung der äußeren Bedingungen 41
Bestimmung der Sauerstoffzahl 44
Darstellung der Benzopersäurelösung 44
Ausführung der Bestimmung 45

Einleitung.

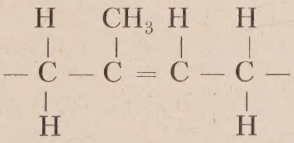
Durch Pummerer und Pahl wurde 1926 endgültig festgestellt, daß Kautschuk aus zwei Phasen besteht, die bis jetzt lediglich durch ihre verschiedene Aetherlöslichkeit definiert und mit den Namen Sol- und Gelkautschuk bezeichnet worden sind; denn damit werden die auffallenden Unterschiede, die Löslichkeit der mit Solkautschuk bezeichneten Komponente und die Unlöslichkeit des Gelkautschuk genannten Anteils in Aether zum Ausdruck gebracht. Die Ansicht, daß zwei Phasen vorliegen, wurde schon früher vor Pummerer und Pahl geäußert; so hat Feuchter 1925 auf Grund seiner Fraktionierversuche die Aetherunlöslichkeit eines Kautschukanteils auf die eiweißhaltige Verunreinigung des Unlöslichen zurückgeführt. Pummerer und Pahl gelang es, durch das Reinigungsverfahren mit Alkali auch die unlöslichen, von ihnen Gelkautschuk genannten Komponenten eiweißfrei zu isolieren und damit die Zweiphasigkeit, auch des eiweißfreien Kautschuksystems endgültig festzulegen .Die Fragen, ob und welche Unterschiede zwischen den beiden Kautschukkomponenten vorliegen, sind akut geworden. Die einfachste Erklärung der Befunde ist die, daß ein einziger Kohlenwasserstoff nur in verschiedenen Aggregationsstufen vorliegt. Durch Analogiefälle war man berechtigt, in hochmolekularen Aggregaten dieses Kohlenwasserstoffes die aetherunlösliche Substanz des Gelkautschuks zu erblicken. Eine andere Möglichkeit wäre, daß den beiden Kautschukphasen zwei verschiedene, stöchiometrisch anders gebaute Kohlenwasserstoffe zugrunde liegen. Versuche, diese wichtige Frage zu

klären, sind bisher kaum veröffentlicht worden. Die einzigen in dieser Hinsicht bekannt gewordenen Versuche sind die von Pummerer und Pahl studierten Anlagerungsprodukte von Tetranitromethan an Sol- und Gelkautschuk, die jedoch eine Klärung der Fragen nicht gebracht haben. Wohl zeigten sie, welch ungeheure Schwierigkeiten der Klärung auf rein chemischem Wege entgegenstehen. Es ergab sich bei dieser Reaktion, daß die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte schwankend ist und offenbar stark von dem kolloidchemischen Habitus der verwendeten Kautschuklösung abhängig ist. Obwohl die von ihnen aus Sol- und Gelkautschuk hergestellten Tetranitromethanate verschiedene analytische Zusammensetzung zeigten (Gel 1 : 5; Sol 1 : 6)[1]), konnten sie daraus nicht mit Sicherheit auf Unterschiede der Stammkohlenwasserstoffe schließen, da Sol- und Gelkautschuk unter gleichen äußeren Bedingungen Lösungen von verschiedener kolloidchemischer Beschaffenheit bilden. Ich habe mich auf Anregung von Herrn Prof. Pummerer erneut der Klärung folgender Fragen zugewendet: Bestehen chemische Unterschiede in den Stammmolekülen von Sol- und Gelkautschuk oder nicht, und welcher Art sind sie. Aus diesem Grunde habe ich die Einwirkung von Jodmonochlorid und Benzopersäure auf Sol- und Gelkautschuk studiert. Um die den Pahl'schen Versuchen gemachten Einwände nach Möglichkeit zu entkräften, habe ich bei meinen Versuchen die äußeren Bedingungen, wie die Reaktionszeit, Temperatur, Konzentration, systematischen Variationen unterworfen. Um das Ergebnis kurz vorwegzunehmen, sei gesagt, daß das Anlagerungsverhältnis von Chlorjod, wie auch Benzopersäure an Gelkautschuk durchweg höher lag als bei Solkautschuk.

1) Ber. 60, 2159 (1927).

Theoretischer Teil.

Nach den Vorarbeiten mehrerer Forscher wie Chevalier, Bourchardart und anderer, die zeigten, daß bei der trockenen Destillation von Kautschuk in der Hauptsache ein Produkt von der Formel $(C_5H_8)x$ entsteht, ging Harries daran, systematisch zu untersuchen, wie die Methylbutadiene oder Isoprene, untereinander verknüpft sein müßten, um das Kautschukmolekül, das ein Vielfaches des Isoprenmoleküls darstellt, zu bilden. Er konnte zeigen, daß bei Herstellung von Additionsverbindungen ein dem Kautschukmolekül zugrunde liegender Isoprenrest nunmehr nur noch eine Doppelbindung besitzt, die zu Anlagerungsreaktionen befähigt ist. Er deutete diese Tatsache so, daß nach der Thiele'schen Theorie eine der zwei in konjugierter Anordnung vorliegenden Doppelbindungen des Methylbutadiens in die Mitte der in gerader Kette liegenden vier Kohlenstoffatome wandere und in 1,4 Stellung der Kette je eine Valenz auftrete, die Verknüpfung mit einem weiteren gleichgebauten Isoprenrest



herstelle. Wirkt nun Jodmonochlorid auf Kautschuk ein, so ist die Anlagerung dieses Reagenzes so zu formulieren, daß sich 1 Mol Chlorjod an die Doppelbindung des Isoprenrestes anlagert unter Bildung eines gesättigten Kautschukdihalogenids. Bei der Untersuchung des Grades der Anlagerung von Chlorjod an Kautschuk nach maßanalytischen, jodometrischen Methoden wird nicht die Addition von 1 Mol

JCl, sondern die eines Moles J_2 an eine Doppelbindung zugrunde gelegt und die quantitative Anlagerung von 1 Mol J_2, d. s. 254 g, an einen Isoprenrest von dem Molekulargewicht 68 mit 100% bezeichnet.

Die Methode der Jodzahlbestimmung.

Die ersten Versuche, Jodmonochlorid mit Kautschuk reagieren zu lassen, unternahm ich nach der von Hübl'schen Methode, nach der sich Jodmonochlorid aus Quecksilberchlorid und Jod bildet nach der Gleichung $HgCl_2 + 2J_2 = HgJ_2 + 2JCl$. Dieses Verfahren zeigte aber bald den Nachteil, daß selbst bei sehr groß gewählter Einwirkungsdauer eine Jodanlagerung erzielt wurde, die niemals auch nur annäherungsweise die nach der Theorie berechnete erreichte, sondern fast immer 40—50% niedriger lag als diese. Aus diesem Grunde wurde die von Hübl' sche Methode aufgegeben und im weiteren Verlauf der Arbeit die Einwirkung einer Lösung von Jodmonochlorid auf Kautschuk, gelöst in Chloroform, untersucht, die nach dem von Wijs ausgearbeiteten und in der Fettchemie eingeführten Verfahren hergestellt wurde. Schon Fisher und Gray haben 1927 nach dieser Methode mit kleinen Abänderungen Untersuchungen zur Bestimmung des ungesättigten Charakters des Roh-Kautschuks angestellt; doch liegen die von ihnen ermittelten Werte tiefer als die von mir bei Reinkautschuk erhaltenen[1]).

Die Wijs'sche Lösung.

Alle im folgenden ausgeführten Versuche stellte ich mit einer Wijs'schen Lösung von ungefähr 0,2 Normalität an. Ein Überschuß an Chlor in der Lösung mußte unbedingt vermieden werden. Die Bestimmung des Gehaltes der Lösung an wirksamem Jodmonochlorid führte ich wie üblich nach der jodometrischen Methode aus und bewirkte die Umset-

1) Jnd. and. Eng. Chem. 1926; Vol. 18. Nr. 4 (414).

zung von Chlorjod zu freiem Jod mit einer ca. 15% igen Kaliumjodidlösung. Titrierte ich darauf das in Freiheit gesetzte Jod mit 0,1 n Natriumthiosulfat, so erhielt ich bei Wiederholung der Bestimmung selten scharf übereinstimmende Werte. Dieser Übelstand wurde erst behoben, als ich anstelle der wässerigen Jodkaliumlösung festes Kaliumjodid zu der zu titrierenden Chlorjodlösung gab.

Ich überschichtete dann die Chloroformschicht mit etwas weniger als der erforderlichen Menge 0,1 n Thiosulfat, verdünnte rasch mit destilliertem Wasser und schüttelte sofort kräftig durch. Das anfangs violett gefärbte Chloroform entfärbte sich schon nach kurzem Schütteln, die darüber stehende gelb gefärbte wässerige Jodkaliumlösung wurde nach Zugabe von Stärkelösung zu Ende titriert. Die auf diesem Wege ermittelten Titer zeigten untereinander genaue Übereinstimmung.

Dieselbe Abänderung in der Verwendung des zugesetzten Kaliumjodids nahm ich bei der Ausführung der Bestimmungen der Jodanlagerung an Kautschuk vor. Bei der Aufarbeitung dieser Versuche handelte es sich darum, das im Überschuß von ungefähr 40—50% zugesetzte Chlorjod rasch zur Umsetzung mit Jodkalium und Natriumthiosulfat zu bringen, damit Hydrolyse des Chlorjods vermieden wurde. Ich setzte der Kautschukchlorjodlösung nach Beendigung der Reaktion auch festes Kaliumjodid zu und verfuhr zur Bestimmung des überschüssigen, nicht verbrauchten Chlorjods im übrigen genau wie bei der Titerbestimmung. Die nach dieser Methode erhaltenen übereinstimmenden Werte bei Versuchen an den gleichen Kautschuksorten zeigten mir, daß ich nach ihr weiterarbeiten und eine systematische Untersuchung der mir zur Verfügung stehenden Kautschukpräparate beginnen konnte.

Nomenklatur der Kautschukpräparate.

Ich verwendete bei meinen Arbeiten Sol- und Gelkautschuke aus Kautschuken, die nach dem von

Pummerer und Pahl[2]) ausgearbeiteten Verfahren gereinigt und in ihre Komponenten zerlegt worden waren[3]). Es sei hier zur besseren Orientierung eine kurze Zusammenfassung der Herstellung dieser Präparate und ihrer Nomenklatur gegeben.

1. Totalkautschuk ist Kautschuk, der aus mit Ammoniak konserviertem Latex hergestellt wird, der alkaligereinigt, dialysiert und mit Aceton extrahiert worden ist. Die nach dem Äther-Dauerextraktionsverfahren hergestellten löslichen Zerlegungskomponenten des Totalkautschuks werden Solkautschuk, die ätherunlöslichen Gelkautschuk genannt.

2. Revertex-S-Total wird hergestellt aus Latex, der nicht ammoniakkonserviert, sondern mit einem Schutzkolloid eingedampft ist. Die Reinigung und Zerlegung dieses Revertex-S-Kautschuks in seine Komponenten erfolgt nach dem bei Total angegebenen Verfahren.

3. Smoked-sheet-Kautschuke erfahren ohne Alkalireinigung die gleiche Zerlegung in smoked-sheet Sol- und Gelkautschuk wie die beiden vorher erwähnten Kautschukarten.

4. Crêpe-Sol- und Gelkautschuk sind die auch nach dem Ätherdauerextraktionsverfahren bereiteten Komponenten des Crêpekautschuks, der auch zu seiner Reinigung mit Aceton extrahiert worden ist.

5. Umgefälltes Gel aus Totalkautschuk ist ein Gelkautschuk, der nach dem Lösen in Benzol durch absoluten Alkohol wieder ausgefällt und durch Erwärmen im Hochvakuum von Benzol und Alkohol befreit worden ist.

Diese Kautschukarten sind praktisch rein zu nennen, als einzige Verunreinigung enthalten sie nach der Kjeldahlbestimmung Stickstoff, jedoch nur in einer Menge von 0,00—0,15% bei Solkautschuk und 0,03—0,16% bei Gelkautschuk.

---

2) B. 60, 2152 (1927).
3) Pummerer, Andrießen, Gündel. B. 61, 1583 (1928).

Herstellung der zu untersuchenden Kautschuklösungen.

Zu Beginn meiner Arbeit entnahm ich die zu untersuchenden Kautschuklösungen aus Lösungen von Kautschuk in Chloroform, deren Gehalt für jede Bestimmung ermittelt wurde, mit einer Pipette. Infolge der verschiedenen Viskosität der verwendeten Kautschuksorten bestand jedoch die Gefahr, daß beim Ausfließen der Lösung aus der Pipette an deren Wandungen ein nicht unerheblicher Anteil haften blieb, was eine unübersehbare Kette von Fehlern nach sich ziehen konnte. Ein Nachspülen der Pipette mit dem Lösungsmittel, wie es Fisher und Gray vornahmen[4]), erscheint wohl ausreichend zu sein, die Pipettenfehler auszuschließen. Dennoch gab ich diese Methode auf; ich stellte mir im folgenden die Lösungen her durch Auflösen von 0,2—0,25 g schweren, in erbsengroße Stücke geschnittenen Kautschukproben in 30 g reinem Chloroform bei Sol- und 90 g Chloroform bei Gelkautschuken, da sich diese viel schwerer lösen. Diese Ansätze bewahrte ich im Erlenmeyerkolben mit eingeschliffenem Stopfen unter Stickstoff im Dunkeln auf, bis völlige Homogenität eingetreten war. Für jede Bestimmung verwendete ich je eine dieser Proben.

A. I. 1. Die Jodzahlen (ohne Säureabzug) von Sol-, Gel- und Totalkautschuken.

Zur Bestimmung der Einwirkung von Jodmonochlorid auf Solkautschuklösungen setzte ich ihnen in dem Kolben, der zum Schutz gegen Licht mit einem schwarzen Tuch umhüllt wurde, die ungefähr 0,2 n Wijs'sche Lösung in einem Überschuß von 40 –50% zu. Die dunkelrotbraune Farbe der Lösung teilte sich sofort der gesamten Flüssigkeit mit. Weder zu Beginn noch nach Beendigung der Reaktion trat die Bildung eines Niederschlages auf. Bei der jodometrischen Ermittlung des nach Ablauf der Reaktion von

4) Jnd. and. Eng. Chem. 1926; Vol. 18 Nr. 4 (414).

dem Kautschuk nicht addierten Halogens war der Endpunkt der Titration deutlich zu erkennen an dem plötzlichen Farbumschlag der durch Stärkezusatz blau gefärbten wässerigen Schicht. Die untere Chloroformschicht war milchig trübe, die darüber stehende wässerige völlig klar und farblos. Bei Umrechnung der an die angewandte Menge Solkautschuk angelagerte Menge Jodes auf die Addition von Jod an 1 Mol, d. s. 68 g, Isopren zeigte sich, daß 68 g Kautschuk 254 g Jod angelagert hatten. Die Jodzahl von Solkautschuk betrug 100% mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,3%.

Gelkautschuk zeigte bei der Zugabe der Wijs' schen Lösung das gleiche äußere Verhalten wie der Solkautschuk. Auch diese Reaktionslösung blieb durchsichtig klar und wies bei der Titration mit 0,1 n Thiosulfat die beiden Schichten auf wie die Sollösungen. Nur hatte Gelkautschuk auf ein Isopren nicht wie Solkautschuk 254 g Jod, sondern 274 bis 277 g Jod addiert. Die Jodzahl des Gels lag um 8 bis 9% höher als die des Solkautschuks. Die Jodzahl des Totalkautschuks betrug 101,5%.

A. I. 2. Änderung der äußeren Bedingungen.

Die in Tabelle Ia (S. 33) angeführten Zahlen erhielt ich bei Aufarbeitung der Versuche unter gleichen äußeren Bedingungen der Einwirkungsdauer, der Temperatur, der Chlorjodkonzentration, nur die Konzentration der Kautschuklösungen von Sol- und Gelkautschuk differierten um ungefähr 0,6%, die Sollösungen waren 0,7—0,8%ig, die Gellösungen 0,2—0,3%ig angesetzt. Es kam nun darauf an zu prüfen, wie sich eine Änderung dieser Bedingungen auf die Reaktion der Jodlösung mit Kautschuk auswirkte und inwieweit die von Bruson[5]) vertretene Ansicht zu Recht besteht, daß die Wijs'sche Methode, auf Kautschuk angewandt, ungenau sei und

5) Jnd. and. Eng. Chem. 1927 Vol 19 Nr. 9 (1033).

Änderungen der Reaktionszeit und der Chlorjodkonzentration Schwankungen in der Jodzahl bis zu 100 % verursache.

a) Änderung der Einwirkungsdauer.

Bei meinen ersten Versuchen hatte ich den Grad der Jodanlagerungen an Solkautschuk bei 6,12 und 20 Stunden untersucht und gefunden, daß die Einwirkungsdauer von 6 Stunden für die quantitative Addition von Jod ausreicht. Erst als bei Untersuchung der Gelkautschuke die nicht unerhebliche Differenz von 8 % der beiden Jodzahlen auftrat, sah ich mich veranlaßt zu prüfen, ob nicht durch Erhöhung der Einwirkungsdauer gleichzeitig ein Anwachsen der Jodzahl von Solkautschuk erzielt werden könnte und die zunächst gefundenen Unterschiede zwischen den beiden Komponenten nur bedingt seien durch die Geschwindigkeit, mit der sie mit Chlorjod reagierten. Als Gelkautschuk verwendete ich nunmehr einen umgefällten Gelkautschuk aus Alkali-Latex-Gelkautschuk. Bei Erhöhung der Einwirkungszeit auf 30 Stunden war eine Änderung der Jodzahl von Solkautschuk nicht zu konstatieren und als selbst eine Erhöhung auf 72 Stunden diese Zahl nicht änderte, sah ich mich berechtigt, die schon nach 6 Stunden erhaltenen Ergebnisse als die verbürgt richtigen anzusehen. Gleichzeitig machte ich die Feststellung, daß sowohl nach 6, wie auch nach 72 Stunden der umgefällte Gelkautschuk gegen Jod das gleiche Verhalten zeigte, wie der gewöhnliche Gelkautschuk. Auch mit diesem Kautschuk konnte eine Annäherung oder gar Übereinstimmung der Jodzahlen von Sol- und Gelkautschuk nicht erreicht werden. Eine Erhöhung der Einwirkungsdauer war somit ohne jeden Einfluß auf die Addition von Jod. Auch waren nach obigen Befunden Gelkautschuk und umgefällter Gelkautschuk als chemisch völlig gleich gebaute Individuen erkannt worden.

b) Versuche bei 0^0.

Sämtliche bisher angeführten Versuche waren bei Raumtemperatur ausgeführt worden. Da es aber infolge der überaus großen Empfindlichkeit des Kautschuks gegenüber chemischen Agenzien im Bereich der Möglichkeit lag, daß selbst bei dieser relativ niedrigen Temperatur eine glatte Jodaddition von Nebenreaktionen begleitet sei, die Unterschiede in dem Verhalten von Sol- und Gelkautschuk vortäuschen könnten, wählte ich für eine Reihe weiterer Untersuchungen die Temperatur von 0^0. Ich ließ zunächst in Anlehnung an die frühere Methode, wiederum Chlorjod 6 Stunden auf Kautschuk einwirken. Da aber die Vermutung nahe lag, daß eine Erniedrigung der Temperatur um ungefähr 20^0 eine Verlangsamung der Jodaddition verursachen könnte, änderte ich auch gleichzeitig die Reaktionszeiten und setzte die Lösungen von Sol- und Gelkautschuk der Einwirkung von Chlorjod während 6, 24, 48 und 72 Stunden aus, die umgefällten Gelkautschuke sogar während 92 Stunden. Die absoluten Unterschiede zwischen den Jodzahlen der Kautschukkomponenten blieben nicht nur bestehen, sondern der Grad der Jodanlagerung war sogar derselbe wie der bei Raumtemperatur nach 6 Stunden. Auch die Parallelität zwischen Gel- und umgefälltem Gelkautschuk blieb bei diesen Bedingungen erhalten.

c) Änderung der Konzentration.

α) der Kautschuklösungen.

Während die Solkautschuke wegen ihrer Leichtlöslichkeit in Chloroform bei einer Konzentration von 0,7—0,8% schon nach kurzer Zeit gelöst waren, quoll zwar bei dieser Konzentration der Gelkautschuk sehr rasch, eine völlige Lösung trat jedoch erst bei einer Erniedrigung der Konzentration auf 0,2—0,25% ein.

In dieser Verschiedenheit der Konzentrationen der beiden Lösungen war vielleicht ein weiterer Grund

für ihr verschiedenes Verhalten bei der Chlorjodeinwirkung zu ersehen. Da es unmöglich war, eine 0,8%ige Gelkautschuklösung herzustellen, andererseits im Prozentgehalt übereinstimmende Lösungen untersucht werden sollten, verdünnte ich die Sollösungen so, daß ihr Gehalt dem der Gellösungen gleich kam. Die angeführten Ergebnisse wurden bei Untersuchung von Crêpe-Solkautschuk erhalten, der später noch besprochen werden soll. Die Änderung der Konzentration der Kautschuklösungen ist ohne jeden Einfluß auf die Reaktion zwischen Chlorjod und Kautschuk. Auch hierbei bleiben die Unterschiede zwischen Sol- und Gelkautschuk erhalten.

b) Änderung der Konzentration der Wijs'schen Lösung.

Da durch Erhöhung der Konzentration der Jodmonochloridlösung über 0,2 Normalität hinaus ihre Beständigkeit stark abnahm, ich aber die Wirkung einer stärkeren Chlorjodlösung untersuchen wollte, gab ich zu einer abgemessenen, ihrem Gehalt nach bekannten 0,2n Wijs'schen Lösung feste, erbsengroße Stücke von Revertex-S-Gelkautschuk und vermied auf diese Weise eine Verdünnung der Chlorjodlösung durch das Lösungsmittel, in dem bisher stets die Kautschukprobe aufgenommen worden war. Indes waren jetzt von dieser Quellung nach 24 Stunden erst 96,6% der berechneten Jodmenge aufgenommen. Der nach 48 Stunden ermittelte Wert stellte auch keinen Endwert dar. Er stieg nach weiteren 24 Stunden auf 110,4%. Damit war der Endpunkt erreicht, denn selbst nach einer Gesamteinwirkungsdauer von 92 Stunden wurde diese Zahl nicht überschritten. Da die auf diesem Wege ermittelte Jodzahl von Revertex-S-Gelkautschuk übereinstimmte mit der nach der bisherigen Methode ermittelten, hatte ich den Beweis erbracht, daß die Annahme, eine Änderung der Chlorjodlösung verursache Schwankungen unter den Jodzahlen, nicht zu

recht bestehe. Quellungen reagieren aber langsamer durch als Lösungen.

d) Änderung des Gehaltes an stickstoffhaltigen Beimengungen bei Solkautschuklösungen.

Als neues Bedenken gegen die untereinander differierenden Jodzahlen von Sol- und Gelkautschuk konnte die Tatsache ins Feld geführt werden, daß Gelkautschuk meist einen Stickstoffgehalt aufweist, der um ungefähr 0,1% höher liegt als der des entsprechenden Solkautschuks und daß der Mehrgehalt an Stickstoff bei Gelkautschuk Ursache seines Mehrverbrauches an Jod sei. Ich setzte einer stickstoffreien Revertex-S-Sollösung soviel einer Pyridinchloroformlösung zu, daß der Gehalt an Stickstoff, berechnet auf die angewandte Kautschukmenge, ungefähr dem von 0,17% gleichkam. Der Maximalgehalt der Gelkautschuke an Stickstoff lag ungefähr bei 0,16%. Nach Ermittlung der Jodzahl der reinen Revertex-S-Sollösung und des Verbrauches an Chlorjod durch die Pyridinchloroformlösung titrierte ich die Pyridin-Solkautschuklösung. Ich fand, daß nach Abzug der von Pyridin nach dem Blindversuch verbrauchten Menge Chlorjod von dem Gesamtverbrauch durch die Gegenwart einer stickstoffhaltigen Substanz die Genauigkeit der absoluten Jodzahlen von Sol- und Gelkautschuk nicht beeinträchtigt wurde.

Nach den in obigen Abschnitten mitgeteilten Befunden hielt ich mich für berechtigt, die einfachste Methode der Jodzahlbestimmung beizubehalten. Ich nahm deren Ausführung so vor, daß ohne Berücksichtigung der äußeren Bedingungen Solkautschuke in 0,7—0,8%iger, Gelkautschuke in 0,2—0,25%iger Lösung bei Raumtemperatur der Einwirkung einer 0,2n Jodmonochloridlösung während 6 Stunden im Dunkeln ausgesetzt wurden und nach dieser Zeit nach der jodometrischen Methode mit 0,1n Natriumthiosulfat das überschüssige Chlorjod zurücktitriert wurde.

A. I. 3. Die Jodzahlen von Sol- und Gelkautschuk nach Säureabzug.

Nach Beendigung der Titration mit Thiosulfat zeigte die über dem Chloroform stehende wässerige Schicht bei der Prüfung mit Lackmuspapier bei sämtlichen Versuchen deutlich saure Reaktion. Ohne vorerst nach einer Erklärung für das Auftreten der als Halogenwasserstoffsäure vorliegenden Säure zu fragen, befaßte ich mich damit, die Menge der Säure zu bestimmen, um zu sehen, ob sie vielleicht in einem stöchiometrischen Zusammenhang zu den Jodzahlen zu bringen sei.

3a) Zur quantitativen Bestimmung der Halogenwasserstoffsäure wurden drei Wege beschritten.

1. Trennung der wässerigen Schicht von der Chloroformschicht und Titration der Säure in der wässerigen Lösung mit 0,1 n Natronlauge.

2. Titration mit 0,1 n Natriumbikarbonatlösung, ohne Trennung der Schichten.

3. Titration mit 0,1 n Natronlauge, ebenfalls ohne Trennung.

3a 1) ad. 1) Bei dem ersten Verfahren wurde die klare wässerige Schicht von dem Chloroform getrennt, das letztere zur Entfernung des in ihm noch gelösten Halogenwasserstoffes mit Wasser solange gewaschen, bis eine Probe des erneut zugesetzten Wassers nach kräftigem Schütteln neutral reagierte. Die Waschwässer wurden mit der zuerst getrennten wässerigen Schicht vereinigt und in dieser Flüssigkeit die Säure mit 0,1 n Natronlauge ermittelt.

3a 2) ad 2) Da es nahe lag anzunehmen, daß das Wasser eine zufällige partielle Hydrolyse verursachen könne, während durch alkalische Mittel oder gar durch Alkalien selbst die Menge der freiwerdenden Säure erhöht werden könne, nahm ich bei gleichen Kautschuksorten eine Säurebestimmung in demselben Kolben vor, in dem die Titration mit 0,1 n Thiosulfat ausgeführt worden war. Ich ver-

wendete bei dem ersten Versuch dieser Art zunächst 0,1 n Natriumbikarbonatlösung unter Zugabe von Methylorange als Indikator und titrierte bis zum Farbumschlag. Es zeigte sich, daß durch dieses milde alkalische Mittel keine größere Säureabspaltung herbeigeführt wurde, denn die auf den zwei verschiedenen Wegen ermittelten Säuremengen stimmten überein.

3a 3) ad 3) Als letzten Versuch festzustellen, ob die nach 1) ermittelte Säuremenge nicht doch noch durch starke Alkalien vergrößert werden könne, nahm ich eine Titration unter gleichen Bedingungen wie bei 2) mit 0,1 n Natronlauge vor, mit Phenolphtalein als Indikator. Die Titration wurde solange fortgesetzt, bis die Rosafärbung noch nach längerem intensivsten Schütteln nach ca. 15 Minuten noch bestehen blieb. Auch das starke Alkali vermochte nicht, die nach 1) und 2) bestimmte Säuremenge zu erhöhen.

Es zeigte sich bei den in allen drei Versuchen gleichen Kautschuksorten die gleiche Säuremenge. Diese Feststellung erlaubte es, die zuerst in 1) angegebene umständliche Methode zu verlassen und die rasch auszuführende dritte von nun an anzuwenden. Ferner gestattete obige Beobachtung noch, von einer Säurebestimmung mit Kaliumjodat, wie sie Mc Ilhinay[6]) angibt, die jedoch nach Kemp[7]) ungenau ist, Abstand zu nehmen, da ja durch Natronlauge der Säurewert, der tatsächlich nach der Titration mit Thiosulfat auftritt, nicht verändert wird.

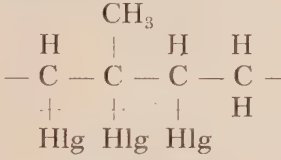
3b) Erklärung des auftretenden Halogenwasserstoffes.

Die drei Möglichkeiten, das Auftreten des Halogenwasserstoffes zu erklären sind:

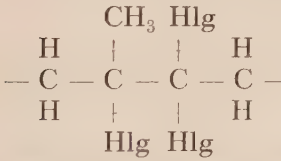
1. Substitution,
2. Cyklisierung,
3. Hydrolyse.

6) J. Am. Chem. Soc. 21, 1084 (1999).
7) Jnd. Rub. Journ. 1927, 799.

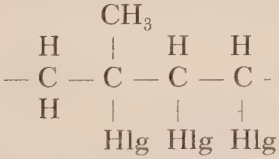
3b 1) ad 1) Das bei Einwirkung von Chlorjod auf Kautschuk entstehende Additionsprodukt ist ein Kautschukdihalogenid, dem ein 2-Methyl-2,3-dihalogenbutanrest zugrunde liegt. Erfolgt nach der Addition noch eine Substitution, so tritt ein Halogenatom des Chlorjods anstelle eines Wasserstoffatomes, das unter Zusammentreten mit dem zweiten Atom des Chlorjods Halogenwasserstoff bildet. Welches der Wasserstoffatome substituiert wird, soll dahin gestellt bleiben. Es könnten Kautschuktrihalogenide entstehen, die sich von Halogen-1-methyl-2-dihalogen-2,3-butan ableiten



oder von einem Methyl-2-halogen-2-dihalogen-3-butan



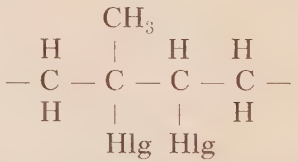
oder gar von einem Methyl-2-trihalogen-2, 3, 4-butan



Um die Frage zu klären, ob Substitution das Auftreten von Halogenwasserstoff verursacht habe, bedurfte es der Feststellung, ob bereits in der mit Chlorjodlösung versetzten Kautschuklösung nach der Einwirkungsdauer von sechs Stunden vor der Zugabe von Wasser Halogenwasserstoff gebildet war. Diese Bestimmung wurde bei Sol- und Gelkautschuken quantitativ nach Entfernung des überschüssigen Chlorjods durch Silberpulver durch De-

stillation des Chloroforms im Vakuum in vorgelegte $^1/_{10}$n Natronlauge vorgenommen. In der Solkautschuk-Chlorjodlösung war kein Halogenwasserstoff zu finden. Dagegen entwickelte Gelkautschuk wie auch umgefällter Gelkautschuk aus Alk.-ger. Latex Halogenwasserstoff. Wichtig ist für die Erklärung des auftretenden Halogenwasserstoffes, daß, wenn er von Substitution herrührt, 1 Mol Halogenwasserstoff aus einem halben Mol Jodmonochlorid entsteht, während das andere Halogenatom anstelle des Wasserstoffatomes tritt. Somit läßt das Auftreten eines Mols Säure auf den Mehrverbrauch eines Mols Chlorjod schließen. Der titrimetrisch festgestellte Wert des Jodverbrauches ist dann zu vermindern um die Menge Jod, die aus der auftretenden Säure berechnet werden kann, wenn 1 Mol Halogenwasserstoff einem Mol JCl und dieses 1 Mol J_2 gleichgesetzt wird. Die korrigierte Jodzahl lag bei beiden Gelkautschuken bei 99,6 bis 100,01%.

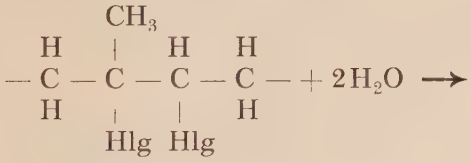
3b 2) ad 2) Hat die Anlagerung von einem Mol Jodmonochlorid an eine Isoprendoppelbindung stattgefunden, so ist ein gesättigter Methyl-2-dihalogen-2, 3-butanrest anstelle des Isoprenrestes entstanden, von der Formel

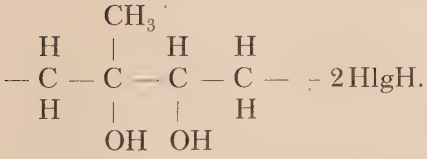


Es ist denkbar, daß aus einer Kette eines Kautschukdihalogenids, der aus Isoprendihalogeniden von obiger Formel zusammengesetzt ist, sich ein Cycloprodukt bildet, indem aus zwei verschiedenen Isoprendihalogenidgruppen derselben Kette oder dimolekular aus zwei verschiedenen Ketten Halogen und Wasserstoff austritt. Es müßte der auf diese Weise gebildete Halogenwasserstoff auch bereits in dem Chloroform bei trockener Aufarbeitung anzutreffen sein. Die Neigung zur Cyklisierung käme jedoch nach obigen Beobachtungen

nur dem Gelkautschuk zu, da ja die Solkautschuk-Chlorjodlösung vor der Zugabe von Wasser keine Säure bildet.

3b 3) ad 3) Während bei den unter 1) und 2) angeführten Annahmen zur Erklärung des auftretenden Halogenwasserstoffes bei den Gelkautschuken dieser schon vor der Titration mit Natriumthiosulfat in der Chloroformlösung vorhanden sein muß, erfolgt die Bildung von Halogenwasserstoff, wenn er durch Hydrolyse entsteht, erst bei Beginn der Aufarbeitung des Versuches bei Zugabe von Wasser. Dies könnte bei Solkautschuk der Fall sein, der vor der Wasserzugabe mit Chlorjod keinen Halogenwasserstoff entwickelt. Es würde ein an ein Kohlenstoffatom gebundenes Halogenatom durch eine Hydroxylgruppe ersetzt werden, ohne daß der gesättigte Charakter des Systems verändert würde.





Die Bildung von Halogenwasserstoff auf diesem Wege würde keinen Mehrverbrauch von Chlorjod verursachen. Der durch Titration ermittelte Wert der Jodanlagerung wäre als der der Maximaladdition von Chlorjod an Kautschuk anzusehen und nicht um einen aus dem ermittelten Halogenwasserstoff zu errechnenden Betrag zu vermindern. Stellt man aber durch Umrechnung nach dem Schema

1 Mol NaOH → 1 Mol HJ → 1 Atom J

die Menge Jod fest, die hydrolytisch abgespalten werden müßte zur Bildung der entsprechenden

Menge Halogenwasserstoff und zieht, ungeachtet der obigen Bemerkung, dennoch vom Gesamtjodwert diese Menge Jod ab, so erhält man für Alkalilatex-Solkautschuk eine Jodzahl nach Säureabzug von im Mittel 93,6%. Ein Vergleich mit der Sauerstoffzahl — deren Ermittlung und Berechnung siehe im folgenden Kapitel — zeigte, daß die so berechnete Jodzahl nach Säureabzug in großer Annäherung übereinstimmt mit der Sauerstoffzahl, und man könnte die Verrechnung des gebildeten Halogenwasserstoffes nach obigem Schema 1 HlgH $\longrightarrow$ 1 J vornehmen. Die Jodzahl nach Säureabzug für Alkali-Latex-Solkautschuk liegt bei ungefähr 93,6%. Es ist aber möglich, daß auch bei Solkautschuk keine Hydrolyse eintritt, sondern viel mehr die Halogenwasserstoffabspaltung wie bei Gelkautschuk durch Cyklisierung erfolgt. Der Unterschied der Reaktionsweise wäre dann nur der, daß beim Solkautschuk die Cyklisierung erst durch Wasser eingeleitet wird.

4a) Vergleich der Jod- und Sauerstoffzahlen von Kautschuk mit denen des Carotins.

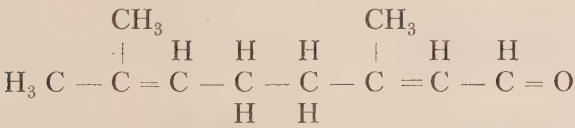
Es war noch weiter zu prüfen, ob der höheren Jodzahl oder der tiefer liegenden, nach Säureabzug, für die Bestimmung der Reaktion zwischen Chlorjod und ungesättigten Stoffen der Vorrang gebühre. Zu diesem Behuf zog ich die Untersuchung der Einwirkung von Chlorjod und Sauerstoff auf Carotin heran, einen Kohlenwasserstoff von der Formel $H_{40}H_{56}$. Bei der Hydrierung nach Zechmeister[8]) nimmt das Carotin 22 Atome Wasserstoff auf, was auf die Anwesenheit von 11 Doppelbindungen im Carotinmolekül schließen läßt. Mit Benzopersäure werden jedoch nach Untersuchungen von Pummerer und Rebmann[9]) nur 8 Doppelbindungen des Carotins erfaßt. Ich ließ Chlorjod auf Carotin einwirken und fand, daß Chlorjod von allen nach der Hydrie-

8) B. 61, 566 (1928).
9) B. 61, 1099 (1928).

rungsmethode nachweisbaren 11 Doppelbindungen addiert wurde. Dabei entstehen aber 6 Mol Halogenwasserstoff, die nach der Umrechnung 1 Mol HlgH ➝ 1 J von der Gesamtmenge angelagerten Jods subtrahiert eine Jodzahl nach Säureabzug liefert, die auch hier wieder auf die mit der Benzopersäuremethode ermittelte Zahl von Doppelbindungen stimmt. Es scheint somit bei der Beurteilung der Reaktion zwischen Chlorjod und einem ungesättigten System zur Feststellung der Zahl der Doppelbindungen die höhere Jodzahl den Vorzug zu verdienen. Unter Umständen lassen beide Jodzahlen einen chemischen Sinn erkennen. Chlorjod scheint dann bei Einführung der beiden Jodzahlen gelegentlich geeignet zu sein, qualitative Unterschiede der Doppelbindungen bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen nachzuweisen.

4b) Die Chlorjodaddition bei Citral und Limonen.

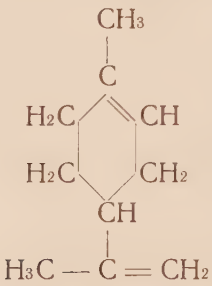
Auch Versuche an einem Modell wie Citral, einem ungesättigten Aldehyd von der Formel:



dem eine Kohlenstoffkette von 8 Kohlenstoffatomen zugrundeliegt, wie sie bei Verknüpfung zweier Isoprenreste entstehen müßte, unterstützen die Annahme, daß der höhere nach der Titration mit Natriumthiosulfat bestimmte Wert der der tatsächlich erfolgten Jodanlagerung ist. Es wurden zwei Mol Jodmonochlorid angelagert, entsprechend dem Vorhandensein von zwei Doppelbindungen. Ein Mehr an Chlorjodverbrauch, als nach der Berechnung zu erwarten war, trat nicht auf. Es war also weder Substitution, noch eine intermediäre Halogenwasserstoffabspaltung und Neuanlagerung von JCl erfolgt. Dennoch zeigte nach der Beendigung der Thiosulfattitration die wässerige Schicht über dem Chloroform sauere Reaktion. Es war auf 1 Mol Citral 1 Mol

Halogenwasserstoff entstanden. Da Substitution oder HlgH-Abspaltung vor Wasserzusatz kaum erfolgt sein konnte, mußte nur Hydrolyse die Bildung von Säure verursacht haben und zwar mußte ein an ein C-Atom gebundenes Halogenatom besonders leicht der hydrolytischen Abspaltung verfallen.

4c) Als zweites Modell wurde Limonen untersucht, ein Stoff mit cyklischer Anordnung von 6 Kohlenstoffatomen, von der Formel:



Chlorjod reagierte auch hier mit beiden Doppelbindungen. Es wurden von einem Mol Limonen, $C_{10}H_{16}$ zwei Mol Chlorjod verbraucht, jedoch trat hierbei nur $^1/_2$ Mol Halogenwasserstoff auf. Ein Mehrverbrauch an Chlorjod über die stöchiometrisch berechnete Menge hinaus trat nicht ein. Auch hierbei war der erste, höhere Wert der Jodanlagerung der der maximalen Jodaddition. Dieser Wert erhöhte sich sowohl bei Limonen als auch bei Citral nicht bei Verlängerung der Einwirkungsdauer von 6 auf 24 und 48 Stunden.

A. II. Die Sauerstoffzahl von Sol- und Gelkautschuk.

Die nach der Wijs'schen Methode festgelegten Jodzahlen von Sol- und Gelkautschuk ließen deutliche Unterschiede der beiden Kautschukkomponenten untereinander erkennen, die auch bestehen bleiben bei Einführung der Jodzahl nach Säureabzug. Es war nunmehr die Frage, ob bei Verwendung eines milderen Reagenzes auf Doppelbindungen, wie es Sauerstoff ist, auch Sol- und Gelkautschuk verschiedene Additionsergebnisse liefern würden.

Zur Bestimmung des quantitativen Verlaufes der Einwirkung von atomarem Sauerstoff auf Kautschuk benutzte ich eine Chloroformlösung von Benzopersäure, C_6H_5COOOH, die zuerst von Prileshajew in die organische Chemie als wichtiges Doppelbindungsreagenz eingeführt wurde. Sie gibt bei Gegenwart von Olefinen, wie z. B. in unserem Falle Kautschuk, leicht ein Atom Sauerstoff pro Doppelbindung an diese ab, wobei 1,2-Oxyde entstehen.

$$C_6H_5COOOH \longrightarrow C_6H_5COOH + 0.$$

Schon Pummerer und Burkard[10]) konnten 1922 mittels Benzopersäure ein Kautschukmonoxyd $(C_5H_8O)x$ isolieren. Bei maßanalytischer Untersuchung der Anlagerung von Sauerstoff, wie er aus Benzopersäure erhalten wird, an Kautschuk, zeigte Burkard, daß ungefähr 94% des Sauerstoffes, der nach der Gleichung

$$(C_5H_8)x + xO = (C_5H_8O)x$$

hätte reagieren müssen, von Kautschuk verbraucht wurde. Ich hielt mich bei meinen Untersuchungen im großen und ganzen an die von Burkard gegebene Vorschrift und ließ die Benzopersäurelösung in einem Überschuß von 50—70% auf die Sol- und Gellösungen, die wieder nach obigen Angaben hergestellt worden waren, bei 0^0 im Dunkeln 48 Stunden einwirken. Die Lösungen blieben klar. Die überschüssige, von Kautschuk nicht verbrauchte Benzopersäure setzte ich nach Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Essigsäure und einer 15%igen Kaliumjodidlösung um und bestimmte das durch den Sauerstoff der Benzopersäure in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat. Bei quantitativem Verlauf der Anlagerung von Sauerstoff an Kautschuk müßte von der Doppelbindung eines Isoprenrestes ein Atom Sauerstoff addiert werden unter Bildung des Kautschukmonoxyds. Die Zahl in Prozenten ausgedrückt, die angibt, wieviel Sauerstoff von

10) B. 55, III, 3465 (1922).

einem Isoprenrest tatsächlich addiert worden ist, soll Sauerstoffzahl genannt werden. Der von mir beobachtete Verbrauch an Sauerstoff betrug bei Alkali-Latex-Solkautschuken im Mittel 94,6% der berechneten Menge. Die Sauerstoffzahl der Gelkautschuke lag bei ungefähr 100,5%. Auch hierbei war somit der Unterschied in dem Verhalten der beiden Kautschukkomponenten gegenüber demselben Reagenz festzustellen, und zwar zeigten die Sauerstoffzahlen sowohl von Gel- wie auch von Solkautschuk große Annäherung an die Jodzahlen nach Säureabzug, eine Erscheinung, die auch mit der an Carotin beobachteten in gutem Einklang steht.

B. Untersuchung weiterer Kautschukarten nach obigen Methoden.

Nach denselben Methoden, nach denen die beiden Jodzahlen wie auch Sauerstoffzahlen von Alkali-Latex-Sol-, Gel- und Totalkautschuk bestimmt wurden, wurden auch Revertex-S-, Smoked-sheet-, und Crêpekautschuk untersucht, und zwar auch hierbei nach dem Äther-Dauerextraktionsverfahren hergestellte Sol-, Gel- und Totalkautschuke. Ich werde mich nur auf einen kurzen Vergleich der Befunde beschränken.

I. Revertex-S-Sol-, Gel- und Totalkautschuk.

Revertex-S-Sol-Kautschuk zeigte bei seinem Verhalten gegen Chlorjod große Ähnlichkeit mit Alkali-Latex-Solkautschuk. Denn beide ergeben Jodzahlen, die zwischen 100,1 und 100,7% liegen, die Jodzahlen nach Säureabzug betragen für Alkali-Latex-Sol im Mittel 93,6%, für Revertex-S-Sol 94,0%, eine Differenz, die innerhalb der Fehlergrenze der Methode von $\pm$ 0,3% liegt. Die Sauerstoffzahlen lagen auch hier nur um 0,4% auseinander. Revertex-S-Solkautschuk hat die mittlere Sauerstoffzahl 94,2%, Alkali-Latex-Solkautschuk 94,6%.

Revertex-S-Gelkautschuk lieferte Zahlen, die von denen des Alkali-Latex-Gelkautschuks etwas ab-

wichen. Die Jodzahlen ohne Säureabzug lagen im Mittel bei 110,35 %, also um ungefähr 1,8 % höher als bei letzterem, die Jodzahl nach Säureabzug um 1,35 % niedriger, bei 98,45 %. Eine ähnliche Differenz findet sich bei ihren Sauerstoffzahlen. Die des Revertex-S-Gelkautschuks beträgt 98,55%, die von Alkali-Latex-Gelkautschuk 100,5 %, jedoch stimmen die Sauerstoffzahlen und Jodzahlen nach Säureabzug wieder gut untereinander überein. Erstere liegt bei 98,55 %. Letztere bei 98,45 %.

Die Jodzahl von Revertex-S-Totalkautschuk beträgt 101,9 %.

II. Smoked-sheet-Sol- und Gelkautschuk.

Eine Parallelität, wie sie trotz der Abweichungen bei den Gelkautschuken dennoch zwischen Alkali-Latex- und Revertex-S-Kautschuk besteht, läßt sich bei Vergleich der Ergebnisse an Smoked-sheet mit Alkali-Latex-Kautschuk nicht beobachten. Sämtliche Zahlen von Smoked-sheet-Solkautschuk liegen tiefer als die entsprechenden des Alkali-Latex-Solkautschuks. Die Jodzahl ohne Säureabzug erreicht nur den Wert von 98,35 %, nach Säureabzug den von 91,35%, aber auch hier tritt zwischen den beiden Zahlen die Differenz von ca. 7% auf. Die Sauerstoffzahl lehnt sich wieder deutlich an die niedrigere Jodzahl an, sie liegt bei 91,9%, also nur 0,55% höher. Auch die Jodzahl von Smoked-sheet-Gelkautschuk wich stark von der von Alkali-Latex- und Revertex-S-Gelkautschuk ab, sowohl vor als auch nach dem Säureabzug. Sie beträgt im ersteren Fall im Mittel 102,5% gegenüber 108,55% bei Alkali-Latex-Gelkautschuk, und nach Säureabzug 94,55%gegenüber 99,8%.

Auch bei dem zuerst angewandten Verfahren, Halogenwasserstoff zu seiner Bestimmung nach Beendigung der Natriumthiosulfattitration mit Wasser aus der milchig trüben Chloroformschicht herauszuwaschen, zeigte Smoked-sheet-Sol- wie auch Gelkautschuk ein anderes Verhalten als die entspre-

chenden Alkali-Latex-Kautschuke. Während bei diesen schon nach dreimaligem Waschen des Chloroforms mit destilliertem Wasser alle Säure aus dem Chloroform entfernt war, bedurfte es bei den Smoked-sheet-Proben einer neun bis zehnmaligen Wiederholung dieser Maßnahme, bis alle Säure quantitativ von Wasser herausgelöst worden war. Bei der oben angeführten Vereinfachung, die Säure direkt in dem Kolben, in dem vorher das Jod bestimmt worden war, mit 0,1 n Natronlauge zu titrieren, ergaben sich die gleichen Säurewerte, wie bei der Probe, aus der die Säure durch mehrmaliges Waschen entfernt worden war.

III. Crêpe-Sol- und Gelkautschuk.

Crêpe-Sol-Kautschuk zeigte in den beiden Jodzahlen und seiner Sauerstoffzahl große Ähnlichkeit mit Smoked-sheet-Solkautschuk, Crêpe-Gelkautschuk vielmehr eine solche mit Alkali-Latex-Gel- oder besser noch mit Revertex-S-Gelkautschuk. Die Jodzahl ohne Säureabzug von Crêpe-Solkautschuk liegt bei 97,6%, die Jodzahl nach Säureabzug und die Sauerstoffzahl bei 91,2%, somit in der gleichen Höhe mit den Smoked-sheet-Solwerten. Crêpe-Gelkautschuk dagegen ergibt eine höhere Jodzahl von durchschnittlich 110,3%, die gleich ist der von Revertex-S-Gelkautschuk mit 110,25%, die zweite Jodzahl nach Säureabzug beträgt 98,25%, die Sauerstoffzahl 98,20%, Zahlen, die nur etwas niedriger liegen als die von Revertex-S-Gelkautschuk (98,45% bezw. 98,55%). Der Totalkautschuk weist eine Jodzahl von 100,4% auf.

C) Auswertung der Versuchsergebnisse.

Nach obigen Methoden erhielt ich für alle Kautschukfraktionen der verschiedenen Kautschukarten je zwei Jodzahlen, eine höhere, ohne Säureabzug, und eine niedrigere nach Säureabzug. Die Ergebnisse der Modellversuche an Limonen und Citral

und auch an Carotin haben gezeigt, daß die höhere Jodzahl, die zuerst bestimmt wird, angibt, wieviel Halogen von einem ungesättigten Stoff angelagert werden kann. Sie muß für die Beurteilung der Reaktion zwischen einem Olefin und Chlorjod in erster Linie berücksichtigt werden.

Beim Solkautschuk, wo die Chlorjodreaktion in der trockenen Chloroformlösung ohne Entwicklung von Halogenwasserstoff verläuft, halte ich den höheren Wert von ca. 100% für den maßgebenden. Wodurch bei der folgenden Wassereinwirkung der Halogenwasserstoff entsteht, dessen Betrag ungefähr 6% des angelagerten Halogens ausmacht, läßt sich nicht genau sagen. Anfangs war ich der Meinung, daß Hydrolyse die einzige Ursache sei. Dies läßt sich aber nicht beweisen, da auch eine durch Wasser beschleunigte Cyklisierung der Halogenwasserstoffabspaltung zugrunde liegen könnte.

Beim Gelkautschuk liegen die Verhältnisse grundsätzlich anders, wie bei Solkautschuk. Es liegt der Titer um 8,6 bis 10% höher wie bei Solkautschuk, nämlich bei 108,6 bis 110%, dem entspricht aber auch schon in der trockenen Chloroformlösung eine namhafte Chlorwasserstoffentwicklung. Rechnet man diesen als Substitution, dann ist für 1 Mol Halogenwasserstoff 1 Mol Chlorjod abzuziehen. Dabei kommt man bei rohem wie umgefälltem Gelkautschuk genau auf 100%. Schüttelt man aber die fertige Reaktionslösung aus Gelkautschuk und Chlorjod mit Wasser oder $^1/_{10}$n Natronlauge durch, dann tritt noch mehr Halogenwasserstoff auf. Dieser Halogenwasserstoff, 4,5% des angelagerten Halogens, kann nicht durch Substitution gebildet sein, für ihn kommen dieselben Erklärungsmöglichkeiten wie bei Solkautschuk in Frage: Hydrolyse oder Cyklisierung. In beiden Fällen fordert er keine Korrektur der gefundenen Jodzahl.

Die Cyklisierung ist eine Reaktion, die auch das Auftreten des im trockenen Chloroform bereits beobachteten Halogenwasserstoffs ganz oder teilweise

verschulden könnte. In dem Falle wäre es dann nicht zu Recht geschehen, daß wir oben die primäre Jodzahl von 109% auf 100% korrigierten. Wenn wir es doch tun und die Entstehung durch Substitution für wahrscheinlicher halten, so geschieht es deshalb, weil mit anderen Reagenzien (Nitrosobenzol, Chlorwasserstoff und mit physikalischen Methoden) kein wesentlicher Unterschied in der Zahl der Doppelbindungen von Sol- und Gelkautschuk nachzuweisen war. Der Unterschied zwischen diesen beiden Hauptfraktionen des Kautschuks kann hiernach noch nach zwei Richtungen gesucht werden. 1. Gelkautschuk könnte eine aggregierte Form von Solkautschuk sein. Dann wäre es hinsichtlich der Stabilität dieser Aggregation bemerkenswert, daß aus Benzol umgelöster Gelkautschuk sich genau so wie roher Gelkautschuk verhält. Dieser Umstand macht es auch unwahrscheinlich, daß irgend welche Verunreinigungen den anderen Reaktionsverlauf bedingen .2. Sol- und Gelkautschuk können im Verhältnis von Cis- zu Transform stehen. Vielleicht ließe sich die Berechtigung dieser Auffassung durch die Ausbreitung in monomolekularer Schicht prüfen.

Bei der Konservierung mit Ammoniak und bei der Alkalireinigung bleibt somit der Sättigungsgrad unverändert, da diese Produkte keinesfalls weniger Doppelbindungen wie Crêpekautschuk enthalten. Die obigen analytischen Daten beweisen also auch die volle Erhaltung der Doppelbindungen nach der Alkalireinigung. Wie die mit Smoked-sheet erhaltenen Werte zeigen, verschwinden solche dagegen in merklicher Menge beim Räuchern der sheets.

Tabelle I.

Jodzahlen ohne Säureabzug und nach Säureabzug.

Kautschuk-Art		angew. g Kaut.	ber. g Jod	a) ohne Säure-Abzug gef. g Jod	%	b) nach Säure-Abzug 2 Hlg H ➝ 1 J_2 gef. g Jod	%
A.L.-Sol	1	0,2426	0,9062	0,9088	100,3	0,8500	93,8
	2	0,2264	0,8456	0,8508	100,6	0,7923	93,7
	3	0,2286	0,8537	0,8544	100,1	0,7972	93,4
A.L.-Gel	4	0,2338	0,8732	0,9465	108,4	0,8714	99,8
	5	0,2456	0,9173	0,9970	108,7	0,9173	100,0
	6	0,2416	0,9024	0,9808	108,7	0,8988	99,6
Revertex-S-Sol	7	0,2242	0,8374	0,8390	100,2	0,7854	93,8
	8	0,2368	0,8843	0,8878	100,4	0,8322	94,1
	9	0,2230	0,8330	0,8337	100,1	0,7847	94,2
Revertex-S-Gel	10	0,2462	0,9196	1,0140	110,3	0,9068	98,6
	11	0,2511	0,9380	1,0330	110,1	0,9222	98,3
	12	0,2352	0,8786	0,9700	110,4	0,8646	98,6
Smoked-sheet Sol	13	0,2214	0,8270	0,8145	98,5	0,7542	91,2
	14	0,2532	0,9454	0,9286	98,2	0,8614	91,1
	15	0,2476	0,9250	0,9093	98,3	0,8472	91,6
Smoked-sheet Gel	16	0,2565	0,9580	0,9790	102,2	0,9072	94,7
	17	0,2008	0,7500	0,7710	102,8	0,7096	94,6
	18	0,2146	0,8015	0,8208	102,4	0,7567	94,4
Crêpe-Sol	19	0,2318	0,8658	0,8448	97,6	0,7905	91,3
	20	0,2441	0,9118	0,8872	97,3	0,8333	91,4
	21	0,2386	0,8912	0,8726	97,9	0,8110	91,0
Crêpe-Gel	22	0,2415	0,9020	0,9968	110,5	0,8838	98,0
	23	0,2056	0,7680	0,8456	110,1	0,7535	98,1
	24	0,2018	0,7538	0,8324	110,4	0,7418	98,4

Tabelle II.

Sauerstoffzahlen.

Kautschuk-Art		angew. g Kaut.	berech. g O	gef. g O	%		Bemerkung
A.L.-Sol	1	0,2122	0,0499	0,0472	94,5	a)	Mittelwert 94,
	2	0,2341	0,0551	0,0522	94,7	b)	Mittelwert
	3	0,2296	0,0540	0,0510	94,5		der entspr. Jodzahl nach Säureabzug 93
A.L.-Gel	4	0,2452	0,0577	0,0579	100,4	a)	100,5
	5	0,2284	0,0537	0,0540	100,6	b)	99,8
	6	0,2438	0,0574	0,0576	100,4		
Revertex-S-Sol	7	0,2375	0,0559	0,0526	94,1	a)	94,2
	8	0,2246	0,0528	0,0497	94,1	b)	94,00
	9	0,2391	0,0563	0,0531	94,3		
Revertex-S-Gel	10	0,2456	0,0578	0,0569	98,5	a)	98,55
	11	0,2567	0,0604	0,0596	98,7	b)	98,45
	12	0,2438	0,0574	0,0565	98,4		
Smoked-sheet-Sol	13	0,2213	0,0521	0,0480	92,1	a)	91,9
	14	0,2546	0,0599	0,0552	91,7	b)	91,35
	15	0,2487	0,0585	0,0538	92,0		
Smoked-sheet-Gel	16	0,2217	0,0522	0,0497	95,2	a)	95,05
	17	0,2362	0,0556	0,0529	95,2	b)	94,55
	18	0,2349	0,0553	0,0525	94,9		
Crêpe-Sol	19	0,2409	0,0567	0,0517	91,2	a)	91,2
	20	0,2528	0,0595	0,0542	91,1	b)	91,2
	21	0,2257	0,0531	0,0485	91,3		
Crêpe-Gel	22	0,2172	0,0511	0,0502	98,2	a)	98,25
	23	0,2053	0,0483	0,0475	98,4	b)	98,20
	24	0,2014	0,0474	0,0465	98,1		

Tabelle III.

Zusammenstellung der Mittelwerte aus Tabelle I und II.

	Jodzahl ohne Sre.-Abzug	Jodzahl nach Sre.-Abzug	Sauerstoffzahl
Alkali-Latex-Sol-K.	100,33	93,6	94,6
„ „ Gel-K.	108,6	99,8	100,5
„ „ Total-K.	101,5		
Rev.-S-Sol-K.	100,23	94,00	94,2
„ „ Gel-K.	110,26	98,45	98,55
„ „ Total-K.	101,9		
Smok.-sh.-Sol-K.	98,33	91,35	91,9
„ „ Gel-K.	102,46	94,55	95,05
Crêpe-Sol-K.	97,6	91,2	91,2
„ Gel-K.	110,33	98,2	98,25
„ Total-K.	100,4		

Praktischer Teil.

Die Wijs'sche Methode zur Bestimmung der Jodzahl des Kautschuks.

Reinigung des Chloroforms.

Fünf Liter Chloroform wurden eine Stunde mit 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, zur Entfernung des dem Chloroform zur Konservierung zugesetzten Alkohols, das Chloroform von der Schwefelsäure getrennt, ersteres dreimal mit Wasser gewaschen zur Entfernung der Hauptmenge der im Überschuß zugefügten Säure. Die letzten Spuren Säure wurden durch dreimaliges Durchschütteln mit je 300 ccm konzentrierter Natronlauge beseitigt. Nach weiterem dreimaligem Waschen mit je 300 ccm destilliertem Wasser zeigte die wässerige Schicht über dem Chloroform völlig neutrale Reaktion. Dieses feuchte Chloroform wurde mit grobkörnigem Chlorcalcium zwei Stunden geschüttelt, nach wiederholter Erneuerung des Chlorcalciums von diesem zum Schluß destilliert und in einer braunen Flasche unter Feuchtigkeitsausschluß im Dunkeln aufbewahrt. Das so gereinigte Chloroform zeigte den Siedepunkt 61°.

Herstellung der Wijs'schen Lösung.

In einem Liter gereinigtem Chloroform wurden 12,7 g gepulvertes Jod gelöst und von den Spuren nicht gelösten Jods filtriert. Von dieser Lösung wurde der Titer bestimmt, der sich zu ungefähr 0,1 n ergab. In die violette Lösung wurde ein durch Wasser gewaschener und durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Chlorstrom eingeleitet,

bis sich Farbenumschlag in ein dunkles Rotbraun zeigte. Es wurde der Titer dieser Lösung bestimmt und das Einleiten von Chlor jetzt stoßweise solange fortgesetzt, bis annähernd 0,2 Normalität erreicht war. Ein Mehr an Chlor über die zur Bildung von Jodmonochlorid nötige Menge Jod hinaus wurde streng vermieden.

Bestimmung des Titers der Wijs'schen Lösung.

10 ccm der Jodmonochloridlösung, die einer Bürette — besser als Pipette wegen der Flüchtigkeit des Chlorjods und des Geschmackes — entnommen wurden, wurden mit 2 g festem gepulverten Kaliumjodid versetzt, dann mit etwas weniger als der entsprechenden Menge 0,1 n Natriumthiosulfat überschichtet. Nach Zugabe von 60 ccm destillierten Wassers wurde kräftig durchgeschüttelt, bis die violette Farbe des in Chloroform gelösten Jods verschwunden war. Die blaßgelbe wässerige durch Zugabe von 3 ccm einer 5%igen Stärkelösung blau gefärbte Schicht wurde über blaßblau bis zu völliger Farblosigkeit zu Ende titriert. Bei Zugabe von gelöstem statt festem Kaliumjodid vor der Titration mit Natriumthiosulfat trat Trübung der zugesetzten Natriumthiosulfatlösung an der Berührungsstelle mit Chlorjodlösung ein, die auf Schwefelabscheidung aus dem Natriumthiosulfat zurückzuführen war. Der Titer lag dann höher und war niemals scharf zu bestimmen, während bei der Titration nach Zugabe von festem Kaliumjodid genaue Übereinstimmung der Titer der mehrmals vorgenommenen Bestimmungen erzielt wurde. Im Dunkeln aufbewahrt war die Wijs'sche Lösung sechs bis acht Tage beständig.

Um die bei der vorstehenden Titration etwa aus Chlorjod durch Hydrolyse gebildete Säuremenge kennen zu lernen, wurde wie folgt verfahren. Nach der Entfärbung durch Natriumthiosulfat wurde mit Phenolphtalein als Indikator die entstandene Säure mittels 0,1 n Natronlauge titriert. Auf 10 ccm 0,2 n

Chlorjodlösung wurde im Mittel 0,4—0,5 ccm 0,1 n Natronlauge verbraucht.

Herstellung der Kautschuklösungen.

Das anfangs angewandte Verfahren, aus einer Kautschuklösung von bestimmtem Gehalt die Proben für die Titration mit der Pipette zu entnehmen, wurde bald verlassen, da wegen des Einflusses der verschiedenen Viskosität der untersuchten Kautschukpräparate keine scharfe Übereinstimmung zu erzielen war. Es wurde in der Folge die feingeschnittene Kautschukprobe für jede Titration eigens abgewogen und mit der Pinzette in einen mit Schliffstopfen versehenen Erlenmeyerkolben (500 ccm) eingebracht und in Chloroform gelöst. Die Solkautschuklösungen wurden ungefähr 0,7—0,8%ig, die Gelkautschuklösungen 0,2—0,25%ig angesetzt. Die Kolben wurden mit völlig sauerstoffreiem und trockenem Stickstoff gefüllt und im Dunkeln bis zur völligen Lösung des Kautschuks aufbewahrt.

Ausführung der Bestimmung.

In den die Kautschuklösung enthaltenden Kolben, der zum Schutz gegen Licht mit einem schwarzen Tuch umhüllt war, wurde aus einer Bürette die Jodmonochloridlösung in einem Überschuß von 30 bis 50% einlaufen gelassen, deren Titer vor jeder Bestimmung im Blindversuch ermittelt wurde (eine nach Ablauf der Einwirkungsdauer manchmal wiederholte Titerbestimmung gab nie ein abweichendes Resultat). Das Reaktionsgefäß wurde im Dunkeln unter öfterem Umschwenken bei Raumtemperatur von 18—22° 6 Stunden aufbewahrt. Nach dieser Zeit ist die Einwirkung von Jodmonochlorid auf Kautschuk erfahrungsgemäß beendet. Nach Zugabe von 4 g festem Kaliumjodid wurde mit etwas weniger 0,1 n Natriumthiosulfat, als zur Bindung des im Überschuß zugefügten Chlorjods nötig war, rasch überschichtet, mit 200 ccm destilliertem Wasser verdünnt und dann sofort kräftig durchgeschüttelt,

bis die violette Farbe von dem in Chloroform gelösten Jod völlig verschwunden war. Zeigte die mit 0,1 n Natriumthiosulfat weiter behandelte obere wässerige Schicht nur noch schwach gelbe Farbe, so wurden 4—5 ccm einer 5%igen Stärkelösung hinzugefügt und dann bis zur völligen Farblosigkeit zu Ende titriert. Aus dem Verbrauch des Natriumthiosulfats wurde die im Überschuß zugefügte Anzahl Kubikzentimeter der Chlorjodlösung berechnet und durch Subtraktion von der Gesamtmenge angewendeten Chlorjods die Menge Jodmonochlorid festgestellt, die mit Kautschuk reagiert hatte. Zur Bestimmung der Jodzahl x wurde die verbrauchte Menge Jodmonochlorid auf Jod berechnet — JCl → J_2 — und der erhaltene Wert in Prozent ausgedrückt, wobei der Verbrauch von einem Molekül Jod pro Jsoprenrest C_5H_8 mit 100 % festgelegt wurde.

$$x = \frac{T \cdot C \cdot 68}{254 \cdot 10 \cdot K}$$

T = Gewicht in Gramm der in 1000 ccm Jodmonochloridlösung nach der Umrechnung von JCl auf J_2 enthaltenen Menge Jods.
C = Anzahl der Kubikzentimeter der Jodmonochloridlösung, die mit dem Kautschuk reagiert haben.
K = Kautschukeinwage.

Bestimmung des auftretenden Halogenwasserstoffes.

Es wurden nach Beendigung der Titration mit Natriumthiosulfat der milchig weißen Gesamtflüssigkeit 4—5 Tropfen Phenolphtaleinlösung als Indikator zugesetzt und dann 0,1 n Natronlauge solange zugegeben, bis selbst nach minutenlangem kräftigen Schütteln die rosa Farbe der wässerigen Schicht bestehen blieb. Auf die gleiche Art wie oben beschrieben wurde der Säuregehalt des Blindver-

suches bestimmt, der für 10 ccm 0,2 n Jodmonochloridlösung im Mittel 0,4—0,5 ccm 0,1 n Natronlauge verbrauchte. Die niedrigsten und höchsten im Blindversuch bei manchen Chlorjodlösungen auftretenden Werte waren 0,2 bezw. 0,7 ccm. Aus dieser Bestimmung wurde berechnet, wieviel Halogenwasserstoff aus dem im Überschuß zur Kautschuklösung zugefügten Jodmonochlorid entstehen mußte. Dieser wurde von der Gesamtmenge des durch Titration gefundenen Halogenwasserstoffes abgezogen. Es entspricht ein Mol NaOH einem Mol HJ und dieses seinerseits einem Grammatom Jod, somit 100 ccm 0,1 n Natronlauge 12,7 g Jod. Der auf diesem Wege bestimmte Jodwert wurde von der Menge Jod, die durch Titration mit 0,1 n Natriumthiosulfat festgelegt wurde, subtrahiert und lieferte dann im Gegensatz zu den unkorrigierten Jodzahlen die Jodzahlen nach Säureabzug.

Um den Halogenwasserstoff, wie er bei Einwirkung von Chlorjod auf Gelkautschuk schon vor der gabe von Wasser entsteht, auf trockenem Wege zu bestimmen, wurde die Gelkautschuk-Einwage in einem mit drei eingeschliffenen Stopfen versehenen Claisenkolben zur Lösung in Chloroform angesetzt. Nach dem Auflösen wurde, wie üblich, Chlorjodlösung einwirken gelassen. Nach sechs Stunden wurde das überschüssige Chlorjod durch Schütteln mit Silberpulver völlig entfernt und dann das halogenwasserstoffhaltige Chloroform im Vakuum bei ungefähr 20 Grad und 70 mm Quecksilberdruck in eine $^1/_{10}$ n Natronlauge destilliert, die in zwei Peligotrohren eingefüllt war.

Bei Änderung der Einwirkungszeit bei Raumtemperatur wurden die gleichen Resultate erzielt wie nach 6stündiger Reaktionszeit .Verwendet wurden Alkali-Latex-Sol und umgefälltes Gel aus Alkali-Latex-Gel.

Alkali-Latex-Sol.

nach	6	bezw. 30	72	Stunden
reagierten	0,2411	bezw. 0,2534,	0,2428	g Kautschuk
mit	0,9040	bezw. 0,9522,	0,9086	g Jod ohne Säure-
d. s.	100,4%	bezw. 100,6%,	100,2%	abzug.
oder mit	0,8420	bezw. 0,8838,	0,8478	g Jod nach Säure-
d. s.	93,5%	bezw. 93,4%,	93,5%	abzug.

Umgefälltes Gel.

nach	6	bezw. 30	72	Stunden
reagierten	0,2419	bezw. 0,2466,	0,2538	g Kautschuk
mit	0,9820	bezw. 0,9975,	1,0280	g Jod ohne Säure-
d. s.	108,7%	bezw. 108,3%,	108,4%	abzug.
oder mit	0,9054	bezw. 0,9210,	0,9460	g Jod nach Säure-
d. s.	100,2%	bezw. 100,0%,	99,8%	abzug.

In völliger Übereinstimmung mit den nach 6 Stunden beim Raumtemperatur erhaltenen Jodzahlen standen die bei 0° nach verschiedenen Einwirkungsdauern bestimmten. Bei diesen Versuchen wurden Alkali-Latex-Sol, Alkali-Latex-Gel und umgefälltes Gel aus Alkali-Latex-Gel verarbeitet.

Alkali-Latex-Sol.

nach	6	bezw. 24,	48,	72	Stunden	
reagierten	0,2236	bezw. 0,2314,	0,2375,	0,2435	g	Kautschuk
mit	0,8368	bezw. 0,8670,	0,8916,	0,9114	g Jod	ohne Säure-
d. s.	100,2%	bezw. 100,3%,	100,5%,	100,2%		abzug.
oder mit	0,7823	bezw. 0,8082,	0,8312,	0,8486	g Jod	nach Säure-
d. s.	93,7%	bezw. 93,5%,	93,7%,	93,3%		abzug.

Alkali-Latex-Gel.

nach	6	bezw.	24,	48,	72	Stunden
reagierten	0,2286	bezw.	0,2353,	0,2109,	0,2318 g	Kautschuk
mit	0,9270	bezw.	0,9526,	0,8570,	0,9402 g Jod	ohne Säure-
d. s.	108,6%	bezw.	108,4%,	108,8%,	108,6%	abzug.
oder mit	0,8530	bezw.	0,8796,	0,7830,	0,8640 g Jod	nach Säure-
d. s.	99,9%	bezw.	100,1%,	99,4%,	99,8%	abzug.

Umgefälltes Gel.

nach	6	bezw.	22,	48,	92	Stunden
reagierten	0,2523	bezw.	0,2480,	0,2248,	0,2421 g	Kautschuk
mit	1,023	bezw.	1,010,	0,9093,	0,9802 g Jod	ohne Säure-
d. s.	108,6%	bezw.	109,0%,	108,3%,	108,4%	abzug.
oder mit	0,9432	bezw.	0,9236,	0,8404,	0,9034 g Jod	nach Säure-
d. s.	100,1%	bezw.	99,7%,	100,1%,	99,9%	abzug.

Eine Verdünnung der Sollösungen von 0,7% auf 0,2%, die Konzentration der verwendeten Gellösungen hatte auf die unter den gebräuchlichen Arbeitsbedingungen verlaufende Reaktion zwischen Kautschuk und Chlorjod keinen Einfluß. Untersucht wurde Crêpe-Solkautschuk.

Crêpe-Sol.

in	0,22%iger	bezw.	0,21%iger,	0,22%iger	Lösung
reagierten	0,2458	bezw.	0,2274,	0,2492 g	Kautschuk
mit	0,8978	bezw.	0,8288,	0,9074 g Jod	ohne Säure-
d. s.	97,8%	bezw.	97,6%,	97,5%	abzug.
oder mit	0,8383	bezw.	0,7747,	0,8488 g Jod	nach Säure-
d. s.	91,3%	bezw.	91,2%,	91,2%	abzug.

in	0,73%iger	Lösung	
reagierten	0,2441 g	Kautschuk	
mit	0,8872 g	Jod	ohne Säure-
d. s.	97,3%		abzug.
oder mit	0,8333 g	Jod	nach Säure-
d. s.	91,4%		abzug.

Fester, ungequollener Kautschuk reagierte, direkt mit 0,2 n Chlorjodlösung übergossen, erst nach 3 Tagen durch, dann waren die Werte konstant und gleich denen, die nach 6 Stunden mit der entsprechenden Gelkautschuklösung erhalten wurden.

Revertex-S-Gel.

(Ungequollen.)

nach	24	bezw. 48,	72,	96	Stunden
reagierten	0,2275	bezw. 0,2352,	0,2328,	0,2466 g	Kautschuk
mit	0,8210	bezw. 0,8978,	0,9600,	0,9583 g Jod	ohne Säure-
d. s.	96,6%	bezw. 102,2%,	110,4%,	110,2%	abzug.
oder mit	0,7300	bezw. 0,7943,	0,8582,	0,8564 g Jod	nach Säure-
d. s.	85,9%	bezw. 90,4%,	98,7%,	98,5%	abzug.

(In 0,22%iger Lösung.)

nach	6 Stunden	
reagierten	0,2462 g	Kautschuk
mit	1,014 g Jod	ohne Säure-
d. s.	110,3%	Abzug
oder mit	0,9068 g Jod	nach Säure-
d. s.	98,6%	abzug.

Zusatz von Pyridin als stickstoffhaltige Substanz zu stickstoffärmstem Solkautschuk.

In 99,3 ccm Chloroform wurden 0,7 ccm reinstes Pyridin gelöst. Von dieser Lösung wurden 0,3 ccm der Lösung von stickstoffreiem Revertex-S-Sol zugesetzt, so daß der Gehalt an Stickstoff ungefähr 0,16% betrug, entsprechend der Menge Stickstoff, die die stickstoffreichsten Gelkautschuke nach Kjedahl-Bestimmung erhalten. Im Blindversuch wurden 0,3 ccm der Pyridinchloroformlösung in 20 ccm Chloroform gelöst und mit der gleichen Menge Jodmonochlorid versetzt wie der Hauptversuch. Der aus dem Blindversuch ermittelte Wert der Anlagerung von Chlorjod, berechnet auf J_2, an Pyridin

wurde von der Gesamtmenge Jod, die mit der Pyridin Revertex-S-Sollösung reagiert hatte, subtrahiert. Die Gegenwart des stickstoffhaltigen Stoffes hatte keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion zwischen stickstoffreiem Solkautschuk und Jodmonochlorid. Die auf diesem Wege gefundenen Werte stimmten mit denen, die bei Sollösungen ohne Pyridinzusatz ermittelt wurden, völlig überein.

angew. g. Kaut.	Zusatz v. g Pyridin	% N	ohne P. zu verw. ber g J.	gef. g Jod	vom P. im Blindvers. verbr. g. J.	gef. Jodwert - P.-verbr. an Jod	Jodzahl ohne Säureabzug
0,2439	0,0021	0,16	0,9110	0,9157	0,0067	0,9090	99,8
0,2287	0,0021	0,17	0,8540	0,8644	0,0056	0,8584	100,5
0,2246	0,0021	0,18	0,8388	0,8438	0,0056	0,8382	99,9

Die Bestimmung der Sauerstoffzahl des Kautschuks.

Darstellung der Benzopersäure.

Nach einem von Lévy und Lagrave[1]) ausgearbeiteten Verfahren löst man 20 g Benzoylperoxyd in ca. 300 ccm trockenem Toluol und läßt unter lebhaftem Rühren etwas mehr als die berechnete Menge 10%ige $NaOC_2H_5$-Lösung in 4—5 Minuten eintropfen (Temperatur unter -5^0). Dann gibt man 350—400 ccm Eiswasser zu, gießt nach eingetretener völliger Lösung des Niederschlages die Toluolschicht ab, schüttelt die wässerige Schicht mit Äther aus, zur Beseitigung des Benzoesäureäthylesters, wonach sie völlig klar sein soll, läßt wieder unter Rühren und Kühlen etwas mehr als die berechnete Menge 10%ige Schwefelsäure eintropfen, schüttelt zweimal mit ca. 100 ccm Chloroform aus und trocknet die Chloroformlösung über Natriumsulfat. Zur Bestimmung des wirksamen Sauerstoffes gibt man zu 5 ccm der Benzopersäurelösung 10%ige Kaliumjodidlösung und etwas Essigsäure und titriert mit Natriumthiosulfat. Die auf diesem Wege hergestellten Benzopersäurelösungen schwankten in ihrem Gehalt zwischen 0,25 und 0,45 Normalität.

1) C, 38, I, 1977 (1926).

0,25—0,3 n-Lösungen zeigten große Haltbarkeit, während Lösungen höherer Konzentrationen schon nach 1—2 Tagen eine Titerabnahme durch Selbstzerfall zeigten, die nicht bedeutend war, aber doch in Rechnung gezogen werden mußte. Die Lösung wurde bei 0^0 aufbewahrt.

Ausführung der Bestimmung.

Zu den Kautschuklösungen, die nach obigen Angaben hergestellt worden waren, wurde Benzopersäure in einem Überschuß von 50—70% aus einer Pipette hinzugesetzt, der wieder mit eingeschliffenem Stopfen versehene Erlenmeyerkolben 48 Stunden im Dunkeln bei 0^0 stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wurde nach Zugabe von 20 ccm einer 15%igen Kaliumjodidlösung, 20 ccm einer 10%igen Essigsäure und 200 ccm destilliertem Wasser mit 0,1 n Natriumthiosulfat der Überschuß der Benzopersäure zurücktitriert. Der Fehler, der durch teilweisen Zerfall der Benzopersäure entstand und durch Titerbestimmung der Benzopersäure aus je einem Blindversuch vor und nach der Aufarbeitung des Versuches festgestellt wurde, wurde dadurch korrigiert, daß aus dem Verhältnis des Titers vor und nach der Ausführung der Bestimmung die Anzahl Kubikzentimeter Natriumthiosulfat berechnet wurde, die zur Titration der überschüssigen Benzopersäure nötig gewesen wäre, wenn der Zerfall nicht stattgefunden hätte. Diese Abzüge liegen innerhalb der Fehlergrenze, daher habe ich darauf verzichtet, die Werte auf die tatsächliche Menge unverbrauchter Benzopersäure zu beziehen und nur auf den Überschuß berechnet, der bleibt. Bei der Berechnung der Einwirkung auf Kautschuk wurde die Anlagerung von einem Atom Sauerstoff an die Doppelbindung eines Isoprenrestes C_5H_8 als normaler Grad der Absättigung angesehen und die hierfür berechnete Menge Sauerstoff mit 100% angesetzt. Bei Alkali-Latex und Smoked-sheet (Sol und

Gel) lagen die Sauerstoffzahlen etwas höher als die aus den Jodmonochloridversuchen ermittelten Jodzahlen nach Säureabzug, bei Crêpe und Revertex-S (Sol und Gel) zeigten sie völlige Übereinstimmung mit jenen. Verlängerung der Einwirkungsdauer bis zu 5 und 6 Tagen lieferte keine höheren Werte, nach 48 Stunden ist Konstanz erreicht.

Vorstehende Arbeit wurde im Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt unter Leitung von Herrn Universitätsprofessor Dr. R. Pummerer, dem ich für seine stete Anregung und Förderung meinen ergebensten Dank ausspreche.

Lebenslauf.

Am 12. September 1901 wurde ich, Franz-Josef Mann, als Sohn des Lehrers Josef Mann und seiner Ehefrau Maria geb. Dittrich zu Neisse-Neuland O/S. geboren. Von 1907 bis 1913 besuchte ich die Volksschule meines Heimatortes, von 1913 bis 1916 das humanistische staatl. Gymnasium zu Neisse, von 1916 bis 1922 das städt. Realgymnasium zu Neisse, an dem ich im Jahre 1922 die Reifeprüfung bestand. Von 1922 bis 1925 studierte ich in Greifswald Chemie, wo ich mich dem 1. Verbandsexamen unterzog. Seit 1925 studierte ich in Erlangen Chemie, 1926 bestand ich das 2. Verbandsexamen. Seit September 1927 bin ich als Vorlesungsassistent am Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen tätig. Ich bin preußischer Staatsangehöriger.